

**UNIVERSIDAD DEL ZULIA
FACULTAD EXPERIMENTAL DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUIMICA
UNIDAD ACADÉMICA DE QUÍMICA ANALÍTICA
MATERIA: QUÍMICA ANALÍTICA II**

PROBLEMARIO DE QUÍMICA ANALÍTICA II

ESPECTROMETRÍA UV-VISIBLE

Elaborado por:

Prof. Dr. Gerson Chávez Narváez

Febrero – 2008

CUESTIONARIO:

1.- Definir:

- | | | |
|---------------------------|--------------------------|--------------------|
| - Radiación coherente | - Transparencia | - Dispersión |
| - Efecto fotoeléctrico | - Excitación electrónica | - Cuerpo Negro |
| - Fluorescencia | - Fosforescencia | - Absortividad |
| - Numero de onda | - Relajación | - Longitud de onda |
| - Intensidad de radiación | - Potencia de radiación | - Energía radiante |

2.- Definir:

- | | | |
|-----------------------|----------------------|-------------------------------|
| - Fluorescencia | - Fosforescencia | - Fluorescencia de resonancia |
| - Estado singulete | - Estado triplete | - Relajación vibracional |
| - Conversión interna | - Conversión externa | - Cruce entre sistemas |
| - Predisociación | - Disociación | - Rendimiento cuántico |
| - Quimioluminiscencia | | |

3.- Explicar por qué la espectrofluorometría es potencialmente más sensible que la espectrofotometría.

4.- Explicar en qué disolvente es de esperar que presente más fluorescencia el naftaleno: 1-cloropropano, 1-bromopropano o 1-yodopropano.

PROBLEMAS:

1.- Calcular la frecuencia (en hertzios), la energía (en joulios) y la energía (en e-voltios) de un fotón con longitud de onda de $2,70 \text{ \AA}$.

2.- Calcular la velocidad, la frecuencia, la energía y la longitud de onda de un fotón que tiene tres veces más energía que otro fotón cuya longitud de onda es 500 nm .

3.- La energía de enlace del yoduro de plata es aproximadamente 255 KJ/mol . Calcular la longitud de onda más larga capaz de romper este enlace.

4.- Transformar los siguientes datos de absorbancia en porcentaje de transmitancia:

- a) 0,375 b) 1,325 c) 0,012 d) 0,188 e) 0,663 f) 0,005

5.- Transformar los siguientes datos de porcentaje de transmitancia en absorbancia:

- a) 33,6 b) 92,1 c) 1,75 d) 16,8 e) 46,1 f) 0,8

6.- Una disolución de $4,14 \times 10^{-3} \text{ M}$ de un compuesto presentó una transmitancia de 0,126 cuando se midió en una celda de $2,00 \text{ cm}$. Calcular la concentración del compuesto necesaria para que la transmitancia aumente tres veces cuando se utiliza una celda de $1,00 \text{ cm}$.

7.- Un compuesto tiene una absortividad molar de $2,17 \times 10^3 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Calcular la concentración del compuesto necesaria para obtener una transmitancia de 8,42 % en una celda de $2,50 \text{ cm}$.

8.- Una disolución que contiene 4,48 ppm de KMnO_4 presenta una transmitancia de 0,309 en una cubeta de $1,00 \text{ cm}$ a 520 nm . Calcular la absortividad molar del KMnO_4 .

9.- Una disolución que contiene 3,75 mg/100 mL de un compuesto (220 g/mol) presenta una transmitancia de 39,6 % en una cubeta de 1,5 cm a 480 nm. Calcular la absorptividad molar del compuesto.

10.- El complejo FeSCN^{+2} , cuya longitud de onda de máxima absorción es 580 nm, tiene una absorptividad molar de $7,00 \times 10^3 \text{ L/cm.mol}$. Calcular: (a) la absorbancia y transmitancia a 580 nm de una solución del complejo $2,50 \times 10^{-5} \text{ M}$ si se mide en una cubeta de 1,00 cm; (b) la absorbancia y transmitancia de una solución del complejo cuya concentración es el doble de la anterior; (c) una alícuota de 2,5 mL de una solución que contiene 3,8 ppm de Fe^{+3} se trata con un exceso de KSCN y se diluye hasta 50,0 mL, calcular la absorbancia de la solución resultante a 580 nm si se mide en una cubeta de 2,5 cm.

11.- Se realizaron diluciones de un patrón de hierro y los datos se presentan en la tabla. Posteriormente se obtuvo el complejo de Fe^{+2} /1,10-fenantrolina en alícuotas de 25,0 mL de estas disoluciones y seguidamente se diluyeron hasta 50,0 mL. Se leyeron las siguientes absorbancias a 510 nm:

Concentración de Fe^{+2} , ppm	Absorbancia (cubeta 1 cm)
2,0	0,164
4,0	0,425
8,0	0,628
12,0	0,951
16,0	1,260
20,0	1,582

(a) Construir la curva de calibrado a partir de estos datos.

(b) Obtener la ecuación de la recta por mínimos cuadrados, y calcular la desviación estándar del intercepto y la pendiente.

(c) Determinar la concentración de hierro de un patrón cuya absorbancia fue de 0,711 luego de realizar el tratamiento descrito arriba.

(d) Calcular la desviación estándar de la concentración determinada.

(e) El método descrito se aplicó en la determinación rutinaria de hierro en alícuotas de 25,0 mL de aguas naturales. Determinar la concentración (en ppm de Fe) de muestras que dieron absorbancias de 0,107; 0,721 y 1,538, en cubetas de 1,0 cm. Calcular la desviación estándar para las concentraciones calculadas.

12.- Una alícuota de 25,0 mL de una solución acuosa de quinina se diluyó hasta 50,0 mL y se encontró una absorbancia de 0,832 a 348 nm, cuando se midió en una cubeta de 2,00 cm. Una segunda alícuota de 25,0 mL se mezcló con 10,0 mL de una solución que contenía 23,4 ppm de quinina. Después de diluir hasta 50,0 mL esta solución presentó una absorbancia de 1,220 en una cubeta de 2,0 cm. Calcular la concentración (en ppm) de quinina en la muestra.

13.- La determinación simultánea de cobalto y níquel se puede basar en la absorción de sus respectivos complejos con 8-hidroxiquinolinol. Las absorptividades molares correspondientes a sus máximos de absorción son las siguientes:

	Absortividad molar, ϵ	
	365 nm	700 nm
Co	3.529	429
Ni	3.228	10

Calcular la concentración molar de níquel y cobalto en cada una de las siguientes soluciones, basándose en los siguientes datos:

	Absorbancia	
	365 nm	700 nm
A	0,598	0,039
B	0,902	0,072

14.- Cuando se midió, en una cubeta de 1,00 cm, una solución $8,50 \times 10^{-5}$ M de la especie A, presentó absorbancias de 0,129 y 0,764 a 475 y 700 nm respectivamente. Una solución $4,65 \times 10^{-5}$ M de la especie B dio absorbancias de 0,567 y 0,083 bajo las mismas condiciones. Calcular las concentraciones de A y B en soluciones que dieron los siguientes resultados de absorbancias en una cubeta de 1,25 cm: (a) 0,502 a 475 nm y 0,912 a 700 nm; (b) 0,675 a 475 nm y 0,696 a 700 nm.

15.- La forma reducida del nucleótido de adenina y nicotinamida (NADH) es una importante coenzima y altamente fluorescente. Tiene un máximo de absorción a 340 nm y un máximo de emisión a 465 nm. Unas disoluciones patrón de NADH dieron las siguientes intensidades de fluorescencia:

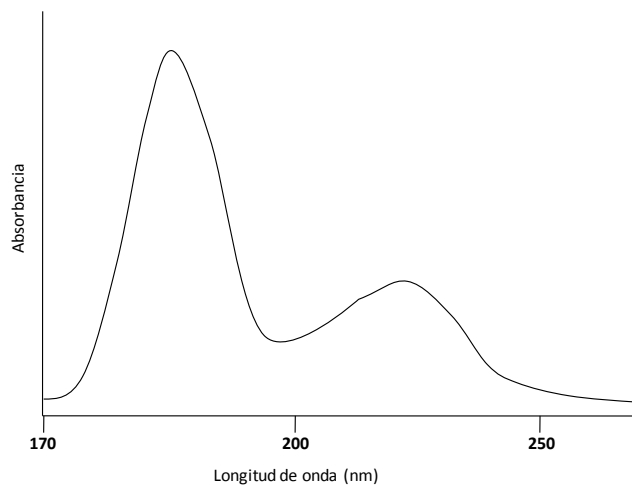
NADH ($\mu\text{mol/L}$)	Intensidad relativa, I
0,100	2,24
0,200	4,74
0,300	6,59
0,400	8,98
0,500	10,93
0,600	14,01
0,700	15,49
0,800	18,02

- Construir la curva de calibrado para el NADH.
- Obtener la ecuación de la recta por mínimos cuadrados, y calcular la desviación estándar del intercepto y la pendiente.
- Una solución problema presenta una fluorescencia relativa de 12,16. Calcular la concentración de NADH.
- Calcular la desviación estándar de la concentración determinada.

16.- Los iones de Fe(II) catalizan la reacción del luminol con H_2O_2 . Se ha comprobado que la intensidad de quimioluminiscencia resultante aumenta linealmente con la concentración del hierro(II) desde 10^{-10} a 10^{-8} M.

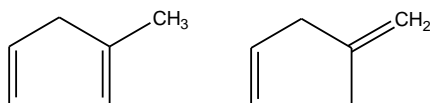
A una alícuota de 2,00 mL de una solución problema de Fe(II) se adicionaron 1,00 mL de agua, seguidos de 2,00 mL de una solución diluida de H_2O_2 y 1,00 mL de una solución alcalina de luminol. La señal quimioluminiscente de la mezcla se integró durante un período de 10,0 s y se encontró un valor de 16,1. A una segunda alícuota de 2,00 mL de la muestra se adicionaron 1,00 mL de una disolución de Fe(II) $4,75 \times 10^{-5}$ M seguido del mismo volumen de H_2O_2 y luminol. La intensidad integrada fue 29,6. Calcular la concentración molar del Fe(II) en la muestra.

17.- Se conoce que cierto compuesto corresponde a una amina saturada o una amina insaturada. El espectro del compuesto se proporciona a continuación. ¿A cuál es la estructura que corresponde?, indicar las longitudes de onda máxima y qué transiciones están involucradas.

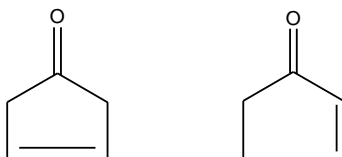


18.- La λ_{max} para el etileno es aproximadamente 185 nm, mientras que para el 1,3-butadieno es 217 nm. Utilizando un diagrama de energía, explique por qué existe un desplazamiento de λ_{max} entre estos compuestos.

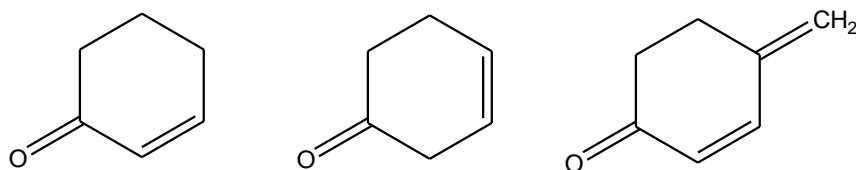
19.- Para las estructuras que se muestran a continuación, explique cuál de los compuestos tendrá un espectro desplazado hacia la región del azul.



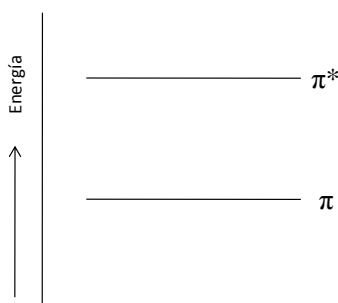
20.- Para las estructuras que se muestran a continuación, explique cuál de los compuestos tendrá un espectro desplazado hacia la región del rojo.



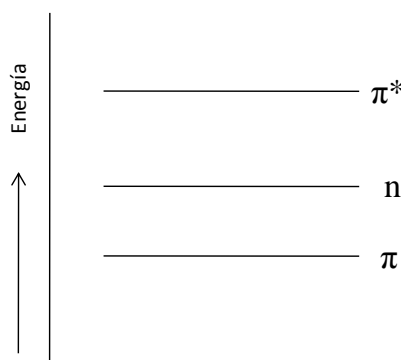
20.- ¿Cuál de los siguientes compuestos es de esperarse que absorba radiación de mayor o menor longitud de onda?. Explique realizando un diagrama de energía para cada compuesto.



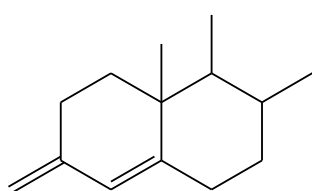
21.- En el diagrama de energía que se muestra a continuación, indique los cambios relativos de energía que origina un solvente apolar y uno polar. Explique.



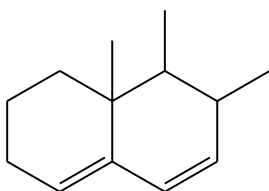
22.- En el diagrama de energía que se muestra a continuación, indique los cambios relativos de energía que origina un solvente polar prótico y uno aprótico. Explique.



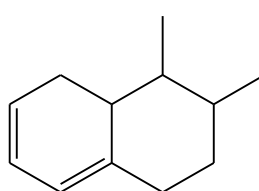
23.- Calcule las $\lambda_{\text{máx}}$ de las siguientes estructuras y compare los valores de ϵ en L/mol.cm para las estructuras similares.



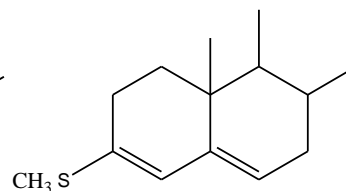
$\lambda_{\text{máx}} = 239 \text{ nm}$
 $\epsilon = 17.300$



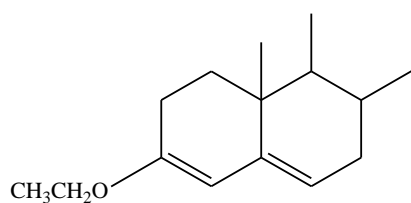
$\lambda_{\text{máx}} = 235 \text{ nm}$
 $\epsilon = 19.000$



$\lambda_{\text{máx}} = 275 \text{ nm}$
 $\epsilon = 10.000$

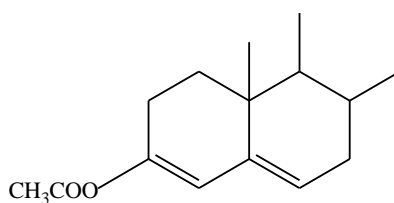


$\lambda_{\text{máx}} = 268 \text{ nm}$
 $\epsilon = 22.600$



$$\lambda_{\text{máx}} = 241 \text{ nm}$$

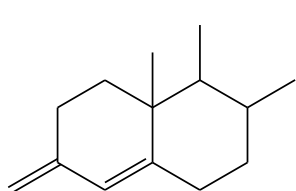
$$\epsilon = 22.600$$



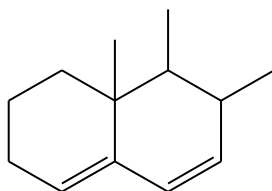
$$\lambda_{\text{máx}} = 235 \text{ nm}$$

$$\epsilon = 19.000$$

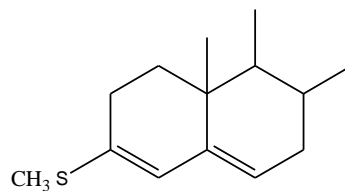
24.- A continuación se presentan tres estructuras orgánicas con sus valores respectivos de λ_{max} y absorptividad molar (ϵ). Compare los valores y explique qué efecto origina estas diferencias.



$$\lambda_{\text{máx}} = 239 \text{ nm}; \epsilon = 17.300$$

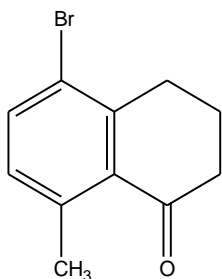


$$\lambda_{\text{máx}} = 235 \text{ nm}; \epsilon = 19.000$$

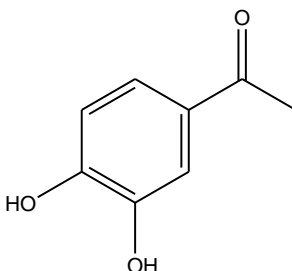


$$\lambda_{\text{máx}} = 268 \text{ nm}; \epsilon = 22.600$$

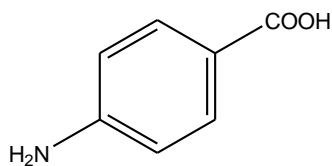
25.- Calcule las $\lambda_{\text{máx}}$ de las siguientes estructuras, compare con los valores experimentales encontrados:



$$\lambda_{\text{máx}} = 254 \text{ nm}$$

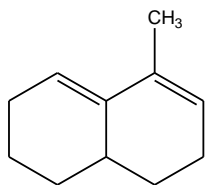


$$\lambda_{\text{máx}} = 278 \text{ nm}$$

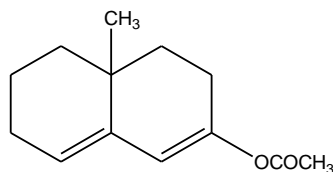


$$\lambda_{\text{máx}} = 288 \text{ nm}$$

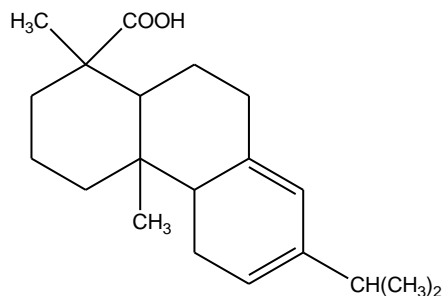
26.- Calcule las $\lambda_{\text{máx}}$ de las siguientes estructuras, los valores calculados se presentan entre paréntesis:



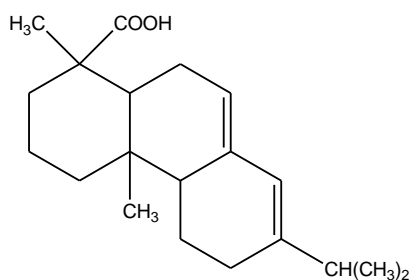
$$\lambda_{\text{máx}} = 238 \text{ nm (239)}$$



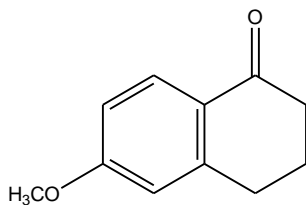
$$\lambda_{\text{máx}} = 235 \text{ nm (234)}$$



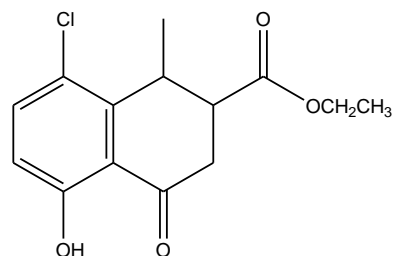
$$\lambda_{\text{máx}} = 273 \text{ nm (278)}$$



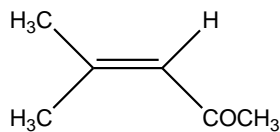
$\lambda_{\text{m\acute{a}x}} = 238 \text{ nm}$ (239)



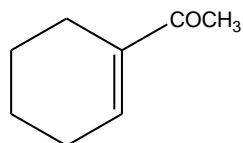
$\lambda_{\text{m\acute{a}x}} = 276 \text{ nm}$ (274)



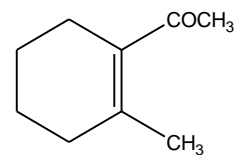
$\lambda_{\text{m\acute{a}x}} = 257 \text{ nm}$ (256)



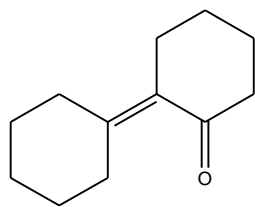
$\lambda_{\text{m\acute{a}x}} = 237 \text{ nm}$ (239)



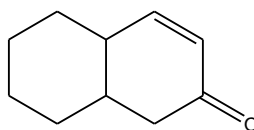
$\lambda_{\text{m\acute{a}x}} = 232 \text{ nm}$ (237)



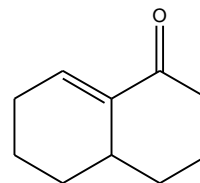
$\lambda_{\text{m\acute{a}x}} = 243 \text{ nm}$ (249)



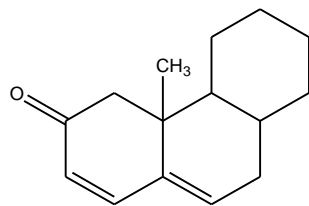
$\lambda_{\text{m\acute{a}x}} = 254 \text{ nm}$ (254)



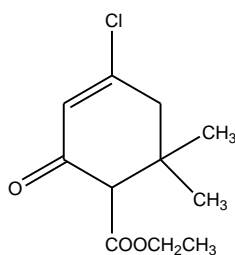
$\lambda_{\text{m\acute{a}x}} = 225 \text{ nm}$ (227)



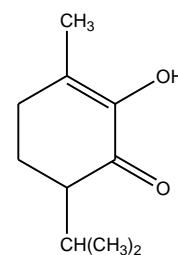
$\lambda_{\text{m\acute{a}x}} = 241 \text{ nm}$ (242)



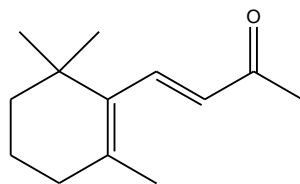
$\lambda_{\text{m\acute{a}x}} = 254 \text{ nm}$ (254)



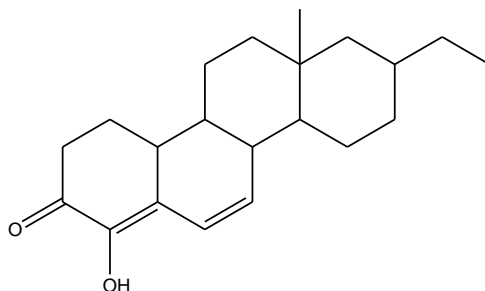
$\lambda_{\text{m\acute{a}x}} = 225 \text{ nm}$ (227)



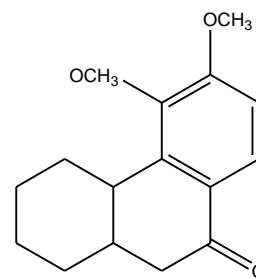
$\lambda_{\text{m\acute{a}x}} = 241 \text{ nm}$ (242)



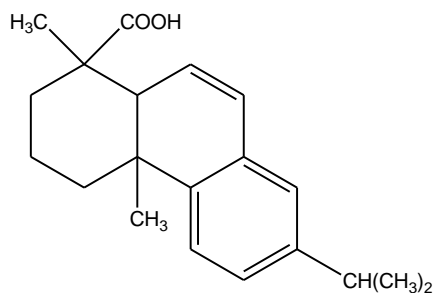
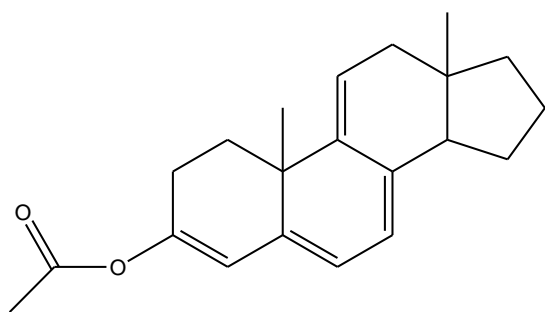
$\lambda_{\text{m\acute{a}x}} = 294 \text{ nm}$ (299)



$\lambda_{\text{m\acute{a}x}} = 313 \text{ nm}$ (315)

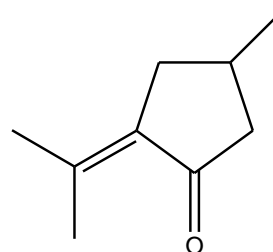
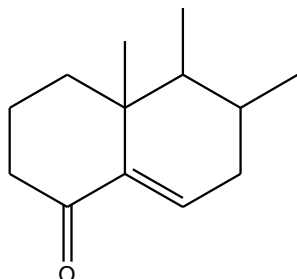
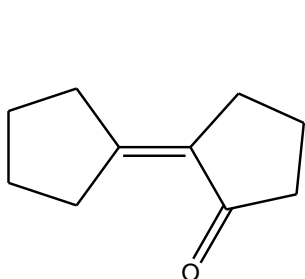


$\lambda_{\text{m\acute{a}x}} = 278 \text{ nm}$ (289)

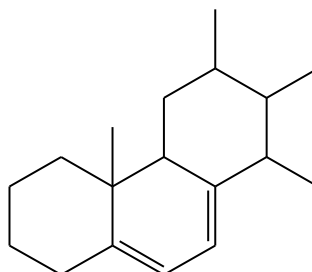
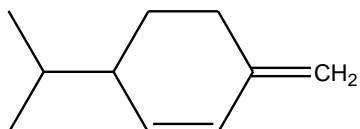
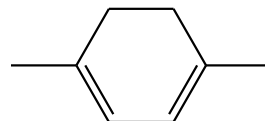
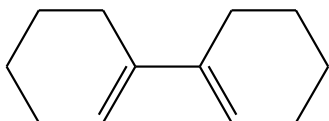
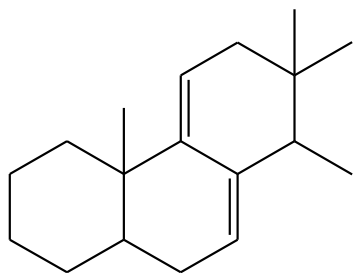


$\lambda_{\text{m\acute{a}x}} = 356 \text{ nm}$ (353)

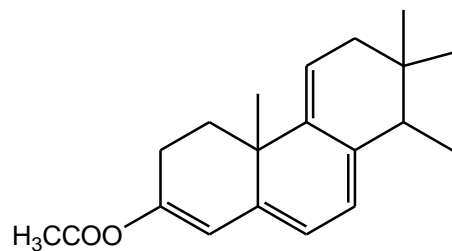
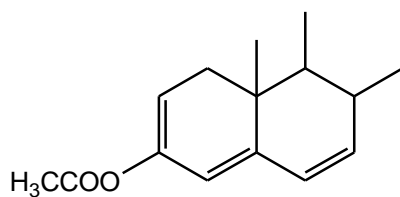
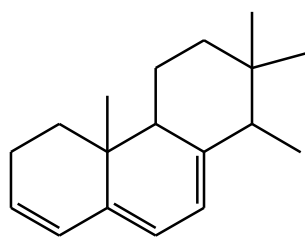
27.- Los siguientes compuestos presentaron $\lambda_{\text{m\acute{a}x}}$ a 241 nm ($\epsilon = 4.700$), 254 nm ($\epsilon = 9.550$) y 259 nm ($\epsilon = 10.790$), en etanol. ¿A cuál estructura corresponde?.



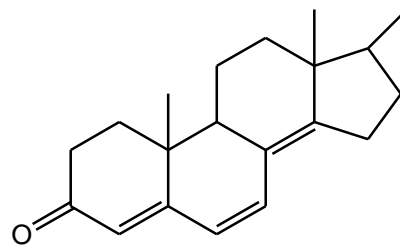
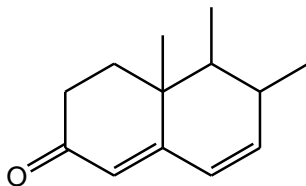
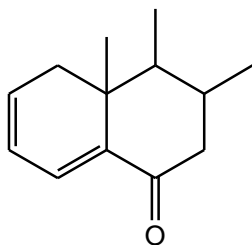
28.- Los siguientes compuestos presentaron $\lambda_{\text{m\acute{a}x}}$ a 231 nm ($\epsilon = 21.000$), 236 nm ($\epsilon = 12.000$), 245 nm ($\epsilon = 18.000$), 265 nm ($\epsilon = 6.400$) y 282 nm ($\epsilon = 11.900$) en etanol. ¿A cuál estructura corresponde?.



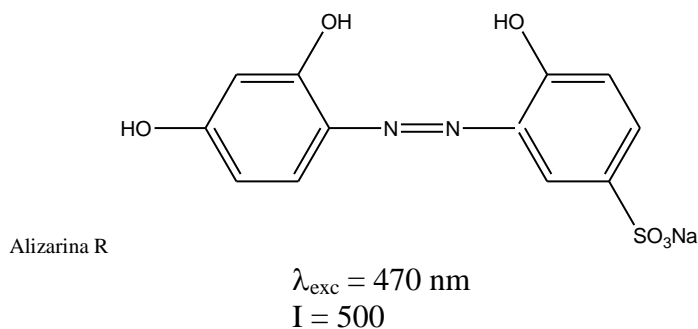
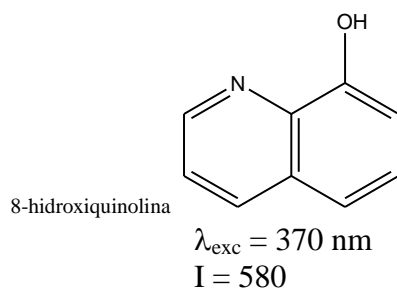
29.- Los siguientes compuestos presentaron $\lambda_{\text{máx}}$ a 306 nm ($\epsilon = 14.500$), 315 nm ($\epsilon = 19.800$), y 355 nm ($\epsilon = 19.700$) en etanol. ¿A cuál estructura corresponde?.



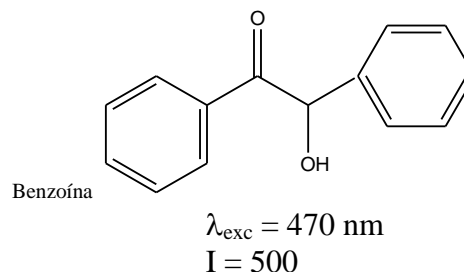
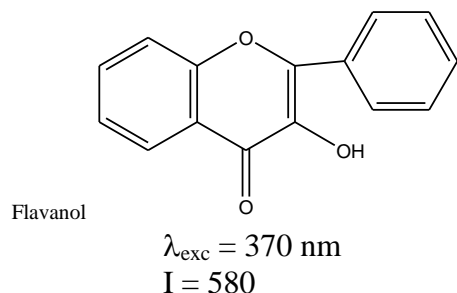
30.- Los siguientes compuestos presentaron $\lambda_{\text{máx}}$ a 284 nm ($\epsilon = 28.000$), 315 nm ($\epsilon = 7.000$), y 348 nm ($\epsilon = 26.500$) en etanol. ¿A cuál estructura corresponde?.



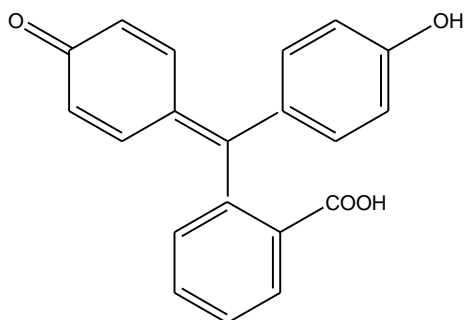
31.- Los siguientes estructuras correspondan a reactivos fluorimétricos para especies inorgánicas. Se indica la longitud de onda de excitación (λ_{exc}) y la intensidad de fluorescencia relativa (I). Explicar a qué se deben las diferencias en la fluorescencia?.



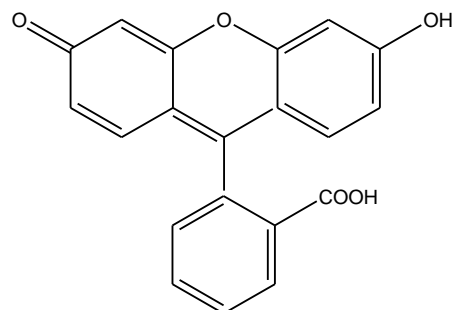
32.- Los siguientes estructuras correspondan a reactivos fluorimétricos para especies inorgánicas. Se indica la longitud de onda de excitación (λ_{exc}) y la intensidad de fluorescencia relativa (I). Explicar a qué se deben las diferencias en la fluorescencia?.



33.- ¿Cuál de los siguientes compuestos se espera una mayor sensibilidad en la determinación fluorimétrica?. Explicar.

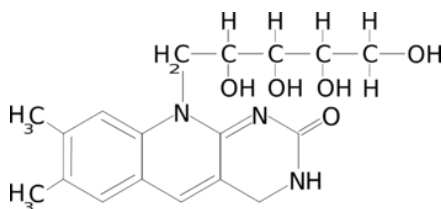


Fenolftaleína

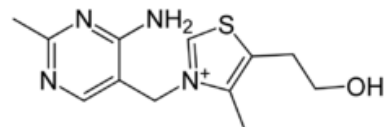


Fluoresceína

34.- Dentro del grupo de las vitaminas B, la B₂ presenta fluorescencia nativa mientras que la B₁ necesita una transformación previa por oxidación para la determinación fluorimétrica. Explique a qué se debe este hecho.



Vitamina B2 (riboflavina)



Vitamina B1 (tiamina)

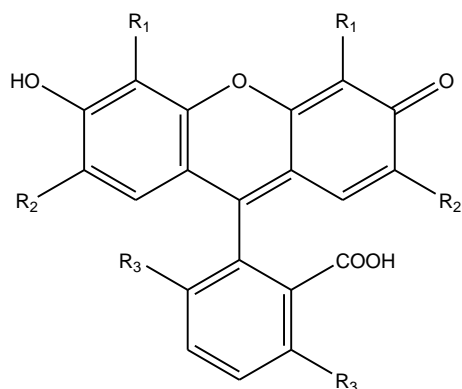
35.- Se prepararon soluciones con cantidades variables de aluminio, se añadió 8-quinolinol y el complejo fue extraído con cloroformo. Todos los extractos de cloroformo se diluyeron a 50 mL y se compararon con un fluorómetro. Las lecturas fueron las siguientes:

Aluminio (µg/50 mL)	Intensidad relativa, I
2	10
4	19
6	28
8	37
10	45
12	53
14	60
16	66
18	71

Construya la curva de calibración correspondiente y explique si la misma cumple la relación de la Ley de Beer para la fluorescencia. ¿Qué intervalo de concentración es el adecuado para la determinación?. Determinar la concentración de aluminio en una muestra que arrojó una intensidad de 22 luego de la extracción con cloroformo.

36.- El verde de oregon, un ácido carboxílico de la fluoresceína, es un fluoróforo muy utilizado en bioquímica. Su empleo depende de la intensidad de fluorescencia que se desea.

Cuando los grupos R_2 y R_3 están sustituidos por Cl el compuesto posee un espectro de fluorescencia con máximo a 535 nm, pero cuando los grupos R_1 y R_2 están sustituidos por un grupo metoxi el máximo se desplaza a 557 nm y la intensidad es mayor que el compuesto anterior. Explique este hecho.



37.- La ninhidrina es un compuesto que reacciona con los aminoácidos originando un producto púrpura no fluorescente. En presencia de Zn^{+2} es inducida una alta fluorescencia. Explique (a) Porqué la ninhidrina disociada no se comporta como fluoróforo; (b) Porqué la presencia del metal induce la fluorescencia molecular.

